

51

Int. Cl. 2:

C 25 D 3/46

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 50 029 B 1

11

## Auslegeschrift 26 50 029

21

Aktenzeichen: P 26 50 029.8-45

22

Anmeldetag: 30. 10. 76

43

Offenlegungstag: —

44

Bekanntmachungstag: 29. 12. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung: Cyanidfreies Bad zum galvanischen Abscheiden von Silberüberzügen

71

Anmelder: Friedrich Blasberg GmbH & Co KG, 5650 Solingen

72

Erfinder: Läser, Lorenz, 4018 Langenfeld; Naumann, Uwe, 5650 Solingen

55

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

DT 26 50 029 B 1

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

## Patentansprüche:

1. Cyanidfreies wäßriges Bad zur galvanischen Abscheidung von Silberüberzügen enthaltend gelöste Silberverbindungen, Thiosulfat und organische Stickstoffverbindungen sowie gegebenenfalls übliche Badbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es aromatische Heterocyclen mit wenigstens einem N-Atom in dem heterocyclischen Ringsystem und einem Molekulargewicht von wenigstens 100 gelöst enthält.

2. Galvanisches Bad nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, daß es mehrkernige, vorzugsweise zwei- bis dreikernige stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen enthält.

3. Galvanisches Bad nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Heterocyclen in einer Konzentration von wenigstens 0,05 mMol/l, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 mMol/l, bis zur Grenze der Löslichkeit im Bad vorliegen.

Die Erfindung betrifft ein cyanidfreies Bad zur Abscheidung von Silberüberzügen mit verfeinerter Kornstruktur, insbesondere zur Abscheidung von glänzenden Silberüberzügen, das neben gelösten Silberthiosulfatkomplexverbindungen eine oder mehrere organische Stickstoffverbindungen und gegebenenfalls übliche Badbestandteile, wie Puffermittel und/oder Leitsalze, enthält.

Die elektrolytische Abscheidung von Silber aus cyanidfreien Thiosulfatlösungen ist bekannt (siehe beispielsweise »Zeitschrift für Elektrochemie«, 1939, Nr. 45, Seite 757). Jüngere Vorschläge beschäftigen sich damit, die Stabilität solcher Bäder sowie die Eigenschaften der aus solchen Bädern abgeschiedenen Silberüberzüge zu verbessern. Bekannt ist aus der DT-OS 24 10 441 ein wäßriges cyanidfreies Bad zur Silberabscheidung, das neben Silberverbindungen und Thiosulfat sowie gegebenenfalls üblichen Badbestandteilen zusätzlich mindestens eine organische Stickstoffverbindung mit mindestens 2 N-Atomen mit einem Molgewicht über 300 oder eine Schwefel- oder eine Selenverbindung jeweils mit den Oxydationsstufen »-1« oder »-2« oder deren Mischungen enthält. Bei solchen Bädern ist jedoch insbesondere bei höheren Konzentrationen eine starke Überinhibition im niederen Stromdichtebereich zu beachten, die so weit führen kann, daß es zum vollständigen Ausbleiben einer Silberabscheidung kommt.

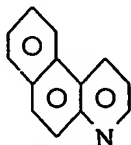
Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, cyanidfreie thiosulfathaltige Silberbäder zur Verfügung zu stellen, aus denen Silberüberzüge mit verfeinerter Kornstruktur und insbesondere glänzende Silberüberzüge in verbesserter Weise und unter Einstellung guter Eigenschaften im Silberniederschlag abgeschieden werden können.

Der Erfindung liegt die überraschende Feststellung zugrunde, daß bestimmte aromatische heterocyclische Verbindungen zur Lösung der gestellten Aufgabe geeignet sind.

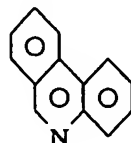
Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein cyanidfreies wäßriges Bad zur galvanischen Abscheidung von Silberüberzügen, enthaltend gelöste Silberverbindungen, Thiosulfat und organische Stickstoffverbindungen sowie gegebenenfalls übliche Badbestandteile, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es aromatische Heterocyclen mit wenigstens einem N-Atom in dem heterocyclischen Ringsystem und einem Molekulargewicht von wenigstens 100 gelöst enthält.

Geeignet sind insbesondere stickstoffhaltige mehrkernige aromatische Heterocyclen, wobei Verbindungen, die 2 oder 3 aromatische Ringe aufweisen, besondere Bedeutung zukommt. Stickstoff kann dabei in nur einem oder auch in mehreren der jeweils vorliegenden Ringe zugegen sein, wobei wiederum ein oder gegebenenfalls auch mehrere Stickstoffatome, beispielsweise 2 Stickstoffatome je Ring, vorliegen können.

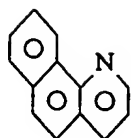
Die einzelnen Ringe der mehrkernigen aromatischen Verbindungen können zu einem mehrkernigen aromatischen System miteinander verschmolzen sein, es besteht aber auch die Möglichkeit einfacher chemischer Bindung untereinander zum mehrkernigen Heterocyclen verbunden sind. Die heterocyclischen Ringverbindungen können unsubstituiert oder auch substituiert sein. Als Substituenten kommen sowohl einfache Substituenten, wie Alkylreste, insbesondere niedere Alkylreste, Alkoxyreste, Aminogruppen oder Carboxylgruppen, in Betracht, die aromatische heterocyclische Verbindung kann aber auch mit komplizierteren Substituenten besetzt sein, wie es beispielsweise bei Alkaloiden der Art des Chinins, des Chinchonidins oder des Chinchonins der Fall ist. Die Substitution an der aromatischen heterocyclischen Verbindung spielt offenbar keine bedeutende Rolle, so lange nicht unerwünschte Nebenreaktionen im Bad hierdurch ausgelöst werden könnten. Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Heterocyclen sind die folgenden:



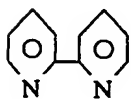
Benzo-(f)-chinolin



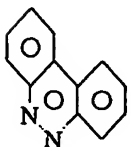
Benzo-(c)-chinolin



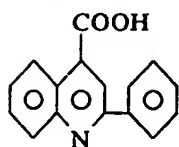
Benzo-(h)-chinolin



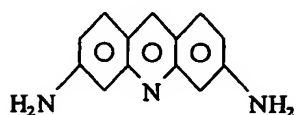
2,2'-Dipyridyl



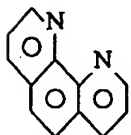
Benzo-(c)-chinolin



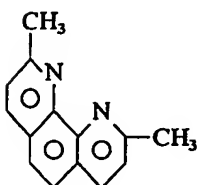
2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure



3,6-Diaminoacridin



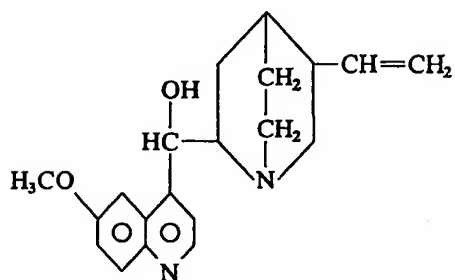
1,10-Phenanthrolin



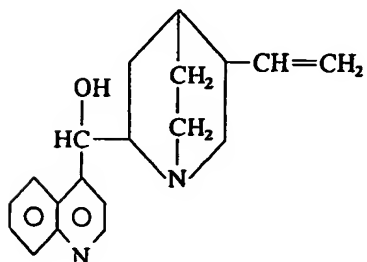
2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin



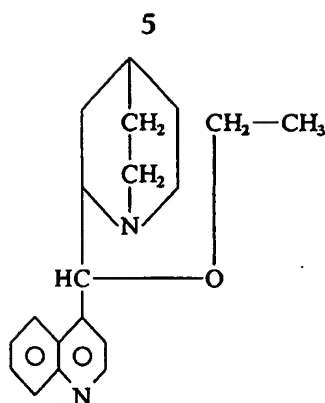
Benzo-(d)-pyridazin



Chinin



Chinchonidin



Chinchonin

Die stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen liegen in den Bädern erfindungsgemäß zweckmäßigerweise in Mengen von wenigstens 0,05 mMol/l bis zur Löslichkeitsgrenze vor. Es kann zweckmäßig sein, mit Konzentrationen von wenigstens 0,1 mMol/l, beispielsweise mit Mengen im Bereich von 0,1 bis 1 mMol/l, zu arbeiten. Die Bedingung einer hinreichenden Löslichkeit der eingesetzten stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindung beschränkt damit in der Regel die Größe des heterocyclischen Moleküls.

Im übrigen gelten für die Silber-Thiosulfatbäder die Angaben des Standes der Technik. Als Bad wird eine wäßrige Thiosulfatlösung verwendet, welche lösliche Silber- oder Silberkomplexverbindungen enthält. Beispiele löslicher Silberverbindungen sind Silberchlorid, -sulfat, -rhodanid, -nitrat, aber auch Silberbromid, -oxid, -carbonat, -sulfamat, -acetat und -citrat. Als Thiosulfat liegt Alkali- oder Ammoniumthiosulfat vor. Hierbei ist es bevorzugt, mit einem Konzentrationsverhältnis des Silbers zum Thiosulfat von wenigstens 1 : 4 zu arbeiten. Besonders geeignet sind Konzentrationsverhältnisse von 1 : 5 bis 1 : 8, bezogen auf Silber und Thiosulfat. Die Silberkonzentration beträgt gewöhnlich wenigstens 5 bis 10 g/l. Als obere Grenze für den Silbergehalt sind 60 bis 70 g/l zu nennen. Ein besonders geeigneter Bereich der Silberkonzentration liegt bei 20 bis 40 g/l.

Die erfindungsgemäßen Bäder können darüber hinaus übliche Puffersubstanzen und Leitsalze enthalten, genannt seien hier beispielsweise Acetate, Phosphate, Carbonate, Sulfate, Sulfite, Borate und/oder Citrate in Form ihrer Alkali- und/oder Ammoniumverbindungen.

Die Kombination der Badbestandteile wird in der Regel so aufeinander abgestimmt, daß der pH-Wert des Bades im Bereich von etwa 4 bis 13 liegt. Die Bäder eignen sich zum Arbeiten bei Raumtemperatur oder auch bei mäßig erhöhten Temperaturen und in einem Stromdichtebereich von beispielsweise 0,1 bis 1 A/dm<sup>2</sup>. Besonders bevorzugte Stromdichten können im Bereich von 0,3 bis 0,7 A/dm<sup>2</sup> liegen.

Mit den erfindungsgemäßen Bädern können feinkristalline glänzende Silberüberzüge abgeschieden

werden, die sich durch einen angenehmen Farbton auszeichnen. Bei höheren Konzentrationen an den erfindungsgemäßen Zusätzen zum Bad kann auch bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden.

#### Beispiel 1

40 g/l AgCl  
190 g/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0,1 g/l 1,10-Phenanthrolin  
pH-Wert: 10  
Temperatur: 25°C  
Stromdichte: 0,8 A/dm<sup>2</sup>  
Spannung: 0,6 Volt

Dieser Elektrolyt liefert glänzende Niederschläge von silberweißem Aussehen. Die Härte beträgt etwa HV<sub>0,015</sub> 160 kp/mm<sup>2</sup>.

#### Beispiel 2

35 g/l Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
300 g/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O  
0,3 g/l Benzo(f)-chinolin  
pH-Wert: 5  
Temperatur: 20°C  
Stromdichte: 0,5 A/dm<sup>2</sup>  
Spannung: 0,5 Volt

Erhalten wird ein hellglänzender silberweißer Niederschlag mit einer Härte wie im Beispiel 1.

#### Beispiel 3

100 g/l Na<sub>3</sub>[Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
200 g/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O  
20 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  
0,7 g/l Chininhydrochlorid  
pH-Wert: 7  
Arbeitstemperatur: 22°C  
Stromdichte: 1 A/dm<sup>2</sup>  
Spannung: 1 Volt

Es entsteht ein feinkristalliner glänzender Silberniederschlag mit einer Beispiel 1 vergleichbaren Härte.